

**TREATMENT METHOD FOR PIGMENT USED FOR INK FOR INK JET**

**Patent number:** JP2002138229  
**Publication date:** 2002-05-14  
**Inventor:** HASHIGUCHI SHOICHI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
- **international:** C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00; C09B47/08;  
C09B67/10; C09B67/12  
- **european:**  
**Application number:** JP20000336119 20001102  
**Priority number(s):** JP20000336119 20001102

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2002138229**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method whereby the dispersibility of an organic pigment is so improved that it becomes suitable as a colorant for an ink for ink jet. **SOLUTION:** A mixture of an organic pigment and a solvent incapable of dissolving the pigment is kept under subcritical or supercritical conditions to dissolve the pigment in the solvent; then, the pigment is caused to precipitate as minute crystals from the resultant solution.

---

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-138229

(P2002-138229A)

(43)公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 9 B	4 J 0 3 9
C 0 9 B	47/08		67/10
	67/10		67/12

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-336119(P2000-336119)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(72)発明者 橋口 正一

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

Fターム(参考) 2C056 FC01 FC04

2H086 BA51 BA55

4J039 BC39 BC50 BC60 BD01 EA44

GA24

(54)【発明の名称】 インクジェット用インクに用いる顔料の処理方法

(57)【要約】

【課題】 インクジェット用インクの着色剤として用い  
るのに好適なように、有機顔料の分散性を向上させる方  
法を提供する。

【解決手段】 有機顔料とこれを溶解しない溶媒との混  
合物を亜臨界ないしは超臨界条件下に保持して有機顔料  
を溶媒に溶媒させ、次いで生成した溶液から有機顔料を  
微細な結晶として晶出させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機顔料とこれを溶解しない溶媒との混合物を、溶媒の密度が臨界点における密度の2.5倍以下、又は常温常圧における密度の0.8倍以下の少なくとも一方を満足する亞臨界ないしは超臨界条件下に保持して有機顔料を溶媒に溶解させ、次いで生成した溶液から有機顔料を晶出させることを特徴とする、インクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項2】 有機顔料とこれを溶解しない溶媒との混合物を、溶媒の臨界ないしは超臨界状態に保持して有機顔料を溶媒に溶解させ、次いで生成した溶液から有機顔料を晶出させることを特徴とする、インクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項3】 有機顔料の晶出を、溶液を冷媒と混合して急冷することにより行うことを特徴とする、請求項1又は2に記載のインクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項4】 有機顔料の晶出を、溶液を急激に減圧することにより行うことを特徴とする、請求項1又は2に記載のインクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項5】 溶媒が含酸素化合物であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載のインクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項6】 溶媒が水であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載のインクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項7】 水と非水溶性の有機顔料との混合物を、水の臨界温度及び圧力以上の高温・高圧下に保持したのち冷媒と混合して300°C以下に急冷するか又は20MPa以下に急激に減圧することを特徴とする、インクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項8】 有機顔料がベンゼン環に置換基を有していてもよいフタロシアニン系顔料であることを特徴とする、請求項1ないし7のいずれかに記載のインクジェット用インクに用いる顔料の処理方法。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載の方法により得られたインクジェット用インクに用いる顔料。

【請求項10】 請求項9記載の有機顔料を着色剤として含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項11】 請求項1ないし8のいずれかに記載の方法により得られた、溶媒と晶出した有機顔料の混合物を用いることを特徴とするインクジェット用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用インクにした場合に、凝集等を起さずに長期間に亘って安定な懸濁状態を維持し得る有機顔料の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機顔料は染料と共に着色剤として広く用いられている。例えばインクジェット用インクの着色剤としては、染料が主に用いられているが、得られる印刷物の耐光性や耐水性などの点で、染料よりも顔料が好ましいと考えられている。有機顔料を着色剤として用いる際の問題点の一つは、染料と異なり有機顔料は溶媒に溶解しないので、微粉碎して用いなければならないことである。特にインクジェット用インクの着色剤のように溶媒に懸濁させて用いる場合には、沈降しないように十分に微粉碎する必要がある。微粉碎装置としては種々のものが知られているが、いずれも一般に粉碎が進むほど粉碎効率が低下するという難点があり、被粉碎物の如何を問わず所望の粒度まで効率よく微粉碎することは困難なことが多い。インクジェット用インクの着色剤として用いる有機顔料も例外ではなく、保存安定性のよいインクを与えるように微粉碎することは困難である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、インクジェット用インクの着色剤として用いた場合に、保存安定性の良いインクを与えるように、有機顔料の溶媒への分散性を向上させる方法を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、有機顔料とこれを溶解しない溶媒との混合物を、溶媒の密度が臨界点における密度の2.5倍以下、又は常温常圧における密度の0.8倍以下の少なくとも一方を満足する亞臨界ないしは超臨界条件下に保持して有機顔料を溶媒に溶解させ、次いで生成した溶液から有機顔料を晶出させることにより、インクジェット用インクに用いるのに好適な有機顔料を得ることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明によれば、有機顔料と通常はこれを溶解しない溶媒との混合物を、亞臨界ないしは超臨界状態を経由させることにより、そのままでは溶媒に分散させても安定な分散状態を形成させるのが困難な有機顔料を、インクジェット用インクの調製に用いるのに好適な、分散性の良いものに変化させることができ。溶媒に不溶性の有機物が超臨界状態において溶媒に溶解して溶液を形成すること、及びこの溶液を急冷すると溶解している有機物が微細な結晶として晶出することは公知である (Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38(1999)Pt.2, No.1A/B, Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol.322, P167~172)。しかし本発明方法により有機顔料の分散性が著しく向上するのは、単に有機顔料が微細化するだけではなく、表面に官能基が露出するなど表面状態が溶媒との親和性が高まる方向に変化することによるものと考えられる。このことは、他の方法で同程度の1次粒子径に微細化したものよりも、本発明方法によるものの方が、分散性が著

るしく良好なことにより裏付けられる。

【0006】本発明では、インクジェット用インクに用いる任意の溶媒不溶性の有機顔料、特にスルホン酸基、カルボン酸基、第4級アンモニウム基などの解離性基を有しない有機顔料を対象とすることができます。例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料及びイソインドリン系顔料などを、本発明方法により、インクジェット用インクの着色剤に用いるのに好適なように、その分散性を改良することができる。なかでも好ましいのはフタロシアニン系顔料である。フタロシアニン系顔料には、フタロシアニン環の中心に配位する金属原子が異なるいくつものものが知られているが、いずれも本発明によりインクジェット用インクの着色剤として好適な分散性を有するものとすることができる。また、フタロシアニンのベンゼン環にアルキル基やニトロ基、ハログン原子などの、フタロシアニンを溶媒可溶性としない置換基が結合したものも、本発明方法による処理の対象とすることができます。

【0007】溶媒としては、常温すなわち25°Cで有機顔料を溶解しないものを用いる。通常は水、二酸化炭素、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、更にはエテール、エステルなどのような含酸素化合物を用いる。なかでも水を用いるのが好ましい。インクジェット用インクの溶媒の主成分は通常は水なので、水を溶媒として本発明方法による処理を行った場合には、得られた水とこれに安定に分散している有機顔料からなる混合液を、そのままインクジェット用インクの調製に用いることができる。なお、水の臨界点は374°C、22 MPaと著しく高温・高圧なので、水に臨界点の低い他の溶媒を加えて混合溶媒として用いるのも好ましい。このような溶媒としては、例えばメタノール(240°C、7.9 MPa)、エタノール(243°C、6.3 MPa)、アセトン(235°C、5 MPa)、二酸化炭素(31°C、7.3 MPa)などが挙げられる。

【0008】本発明では、上述の有機顔料と溶媒との混合物を、溶媒の亞臨界ないしは超臨界状態に保持して有機顔料を溶媒中に溶解させる。本明細書において亞臨界状態とは、溶媒の密度が、臨界点における密度よりは大きいが、臨界点における密度の2.5倍以下、又は常温

・常压すなわち25°C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における密度の0.8倍以下の少なくとも一方の条件を満足することを意味する。例えば水を溶媒とする場合には、25°Cにおける水の密度は0.997 g/cm<sup>3</sup>、臨界点における水の密度は0.323 g/cm<sup>3</sup>であるから、水の密度が0.808 g/cm<sup>3</sup>、すなわち220°C以下となる温度、圧力状態に保持すればよい。なお、混合溶媒の場合には、その臨界点および密度は、化学工学便覧、改訂三版(化学工学協会編、丸善株式会社)第19頁の図1.7により求めることができる。

【0009】亞臨界ないし超臨界状態では、有機顔料は速やかに溶解するので、この状態に保持する時間は通常は数分以内で十分である。有機顔料と溶媒との混合物を亞臨界ないしは超臨界状態にするには、この混合物をオートクレーブに入れて加熱してもよいが、有機顔料を溶媒に懸濁させたスラリーと、高温に加熱された溶媒とを混合して、所望の亞臨界ないしは超臨界状態にするのが好ましい。この方法によれば、有機顔料を極めて短時間で所望の亞臨界ないしは超臨界状態下にすることができ、高温にさらすことにより有機顔料が変質するおそれを最少限に止めることができる。

【0010】亞臨界ないしは超臨界状態にある有機顔料と溶媒の混合物から、有機顔料を分散性に優れた微細な固体として取得するには、この混合物を冷却して有機顔料を晶出させればよい。得られる有機顔料の微細化の程度は冷却速度により変化し、一般に冷却速度が大きいほど微細な有機顔料が得られる。従って通常は亞臨界ないしは超臨界状態にある混合物に、冷媒、好ましくは混合物を形成する溶媒と同一のもの、を混合して急激に冷却するのが好ましい。なお、冷媒を混合する代りに、亞臨界ないしは超臨界状態にある混合物を、急激に減圧して溶媒を蒸発させる方法によっても、有機顔料を微細な固体として取得することができる。

【0011】本発明によれば、有機顔料をインクジェット用インクの着色剤として用いるのに好適な、分散性に優れたものとすることができる。そして溶媒の種類や溶媒と有機顔料との比率、亞臨界ないしは超臨界状態からの冷却速度などの処理条件の組合せにより、得られる有機顔料の粒径や結晶形態、分散性などが所望のものとなるようになることができる。また処理に際し、酸、アルカリその他の助剤を添加することにより、得られる有機顔料の物性を変化させることもできる。例えば亞臨界ないしは超臨界状態にある有機顔料の溶媒の混合物に冷媒を混合して冷却するに際し、冷媒中に分散剤を含有させておくことにより、有機顔料の分散性を更に向上させることができる。

### 【0012】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

図1に示す装置を用いて銅フタロシアニンの微細化を行った。図中、1は有機顔料スラリーの供給管、2はこの供給管に設けた加熱装置、3は溶媒の供給管、4はこの管に設けた加熱装置、5は混合管、6は混合管に設けた加熱装置、7は冷媒の供給管、8は冷却槽、9は受槽である。

【0013】銅フタロシアニン(β型)を500メッシュ以下に粉碎し、水と混合して2%スラリーを調製した。このスラリーをホモジナイザーで分散させながら供

給管1を経て10mL/分の流速で、30MPa、200°Cで、混合管5に供給した。また水を供給管3を経て10mL/分の流速で、30MPa、500°Cで、混合管5に供給した。スラリーと水との混合物は390°Cで混合管を通過させた。混合管における滞留時間は50秒間であった。混合管から流出した混合物に、冷媒供給管7から水を10mL/分の流速で混合して300°Cに冷却したのち、冷却槽8で室温まで冷却して受槽9に放出した。銅フタロシアニンは沈殿したが、ホモジナイザーで30分間処理するときれいに分散し、3日間静置しても沈殿は認められなかった。得られた銅フタロシアニンの結晶型は $\beta$ 型であり、走査型電子顕微鏡による観察では、結晶は米粒状で細長く、角は丸く、大きさ（長径）は50～250nmであった。また、この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%及び10%スラリーとし、超音波洗浄機で分散させたところきれいに分散し、7日間放置しても沈殿は認められなかった。

#### 【0014】実施例2

実施例1において、銅フタロシアニンの2%スラリーを30MPa、200°Cで、水を30MPa、500°Cで混合管5に供給し、混合物を440°Cで混合管を通過させた以外は、実施例1と全く同様にして銅フタロシアニンの超臨界処理を行った。ただし、混合管出口の温度が高いので冷媒供給管7からの水を混合しても温度は330°Cまでしか低下しなかった。銅フタロシニアニンは受器内で沈殿したが、ホモジナイザーで30分間処理するときれいに分散し、5日間静置しても沈殿は認められなかった。得られた銅フタロシアニンは $\beta$ 型で、走査型電子顕微鏡による観察では、結晶は米粒状で細長く、角は丸く、大きさ（長径）は100～400nmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%及び10%スラリーとし、超音波洗浄機で分散させたところきれいに分散し、7日間放置しても沈殿は認められなかった。

#### 【0015】実施例3

実施例1において、銅フタロシアニンの2%スラリーを23MPa、200°Cで、水を23MPa、500°Cで混合管5に供給し、混合物を340°Cで混合管を通過させた以外は、実施例1と全く同様にして銅フタロシアニンの亜臨界処理を行った。冷媒供給管7からの水を混合した後の温度は220°Cであった。銅フタロシアニンは受器内で沈殿したが、ホモジナイザーで30分間処理するときれいに分散し、5日間静置しても沈殿は認められなかった。得られた銅フタロシアニンは $\beta$ 型で、走査型電子顕微鏡による観察では、結晶は米粒状で細長く、角は丸く、大きさ（長径）は100～300nmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%及び10%スラリーとし、超音波洗浄機で分散させたところにきれいに分散し、7日間放置しても沈殿は認められなかった。

#### 【0016】実施例4

銅フタロシアニンとして市販品（東洋インク社製 LI ONOL BLUEES、 $\epsilon$ 型、一次粒子の平均粒径50nm、凝集粒の粒径150～300nm）を用いた以外は、実施例1と全く同様にして超臨界処理を行った。銅フタロシアニンは受器内で沈殿したが、ホモジナイザーで30分間処理するときれいに分散し、5日間静置しても沈殿しなかった。得られた銅フタロシアニンは $\beta$ 型であり、走査型電子顕微鏡による観察では、結晶は米粒状と角柱状のものが混在しており、大きさ（長径）は20～300nmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%スラリーとし、超音波洗浄機で分散させたところきれいに分散し、7日間静置しても沈殿は認められなかった。

#### 【0017】実施例5

銅フタロシアニンとして実施例4と同じものを用いた以外は、実施例2と全く同様にして銅フタロシアニンの超臨界処理を行った。銅フタロシアニンは受器内で沈殿したが、ホモジナイザーで30分間処理するときれいに分散し、5日間静置しても沈殿しなかった。得られた銅フタロシアニンは $\beta$ 型であり、走査型電子顕微鏡による観察では、結晶は米粒状と角柱状のものが混在しており、大きさ（長径）は20～300nmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち分散させて1%スラリーとし、超音波洗浄機で分散させるときれいに分散し、7日間静置しても沈殿は認められなかった。

#### 【0018】比較例1

実施例1において、銅フタロシアニンの2%スラリーを23MPa、200°Cで、水を23MPa、200°Cで混合管5に供給し、200°Cで混合管を通過させた以外は、実施例1と全く同様にして銅フタロシアニンの処理を行った。冷媒供給管7からの水を混合した後の温度は100°Cであった。銅フタロシアニンは受器9内で沈殿しており、これをホモジナイザーで30分間処理しても生成したスラリーは1時間静置すると沈殿した。得られた銅フタロシアニンは $\beta$ 型で、走査型電子顕微鏡による観察では一次粒子の粒径は30～50nmであったが凝集しており、凝集体の粒径は20～30μmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%スラリーとしたが、分散し難く、すぐ沈殿した。

#### 【0019】比較例2

実施例4において、銅フタロシアニンの2%スラリーを30MPa、室温で、また水を30MPa、室温で混合管5に供給し、150°Cで混合管を通過させた以外は、実施例4と全く同様にして銅フタロシアニンの処理を行った。冷媒供給管7からの水を混合した後の温度は100°Cであった。銅フタロシアニンは受器9で沈殿しており、ホモジナイザーで30分間処理しても生成したスラリーは1時間で沈殿した。得られた銅フタロシアニンは $\epsilon$ 型で、走査型電子顕微鏡による観察では一次粒子の粒

径は50nmであったが凝集しており、凝集体の粒径は150~300nmであった。この銅フタロシアニンを乾燥したのち水に分散させて1%スラリーとしたが、分散し難く、すぐ沈殿した。

#### 【0020】実施例6

実施例2で得られた銅フタロシアニンを、溶媒に加えて顔料濃度0.5%のインクジェット用インクを調製した。溶媒の重量組成は、プロピレングリコール0.14%、ジエチレングリコール8.9%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル9.9%、グリセリン9.9%、トリエタノールアミン1.5%、残部水である。このインクをインクジェットプリンターに用いて紙に印刷を行った。得られた印刷物はきれいであり、印刷物に10分、30分及び60分後に水をかけてもにじみは生じ

なかった。

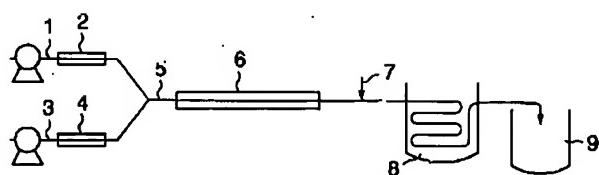
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する装置の1例の模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 有機顔料スラリーの供給管
- 2 加熱装置
- 3 溶媒の供給管
- 4 加熱装置
- 5 混合管
- 6 加熱装置
- 7 冷媒供給管
- 8 冷却槽
- 9 受器

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

C 09 B 67/12

識別記号

F I

B 41 J 3/04

(参考)

101Y